

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-162123

(43)Date of publication of application : 21.06.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 06-330131

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

WATANABE MASAHIRO

STONEHARD ASSOC INC

(22)Date of filing : 05.12.1994

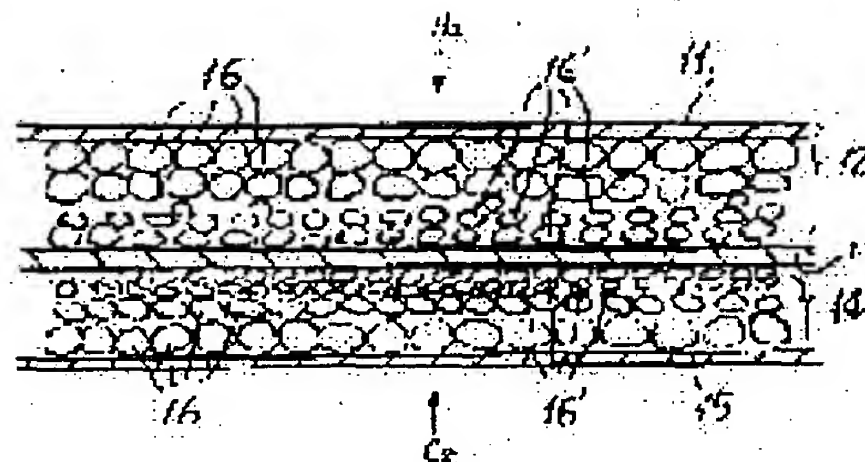
(72)Inventor : TOSHIMA YASUHIRO

## (54) POLYMER ELECTROLYTIC ELECTROCHEMICAL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a polymer electrolytic electrochemical cell capable of improving gas permeability and developing high power.

CONSTITUTION: The grain size of agglomerated catalyst grains 16, 16' in at least one of both catalyst layers of an electrochemical cell with an anode collector 11, an anode catalyst layer 12, a polymer electrolytic coat 13, a cathode catalytic layer 14 and a cathode collector 15 layered in sequence are distributed gradually smaller as tending toward the polymer electrolytic coat and gradually larger as tending toward the collector. On the side nearer the collector, gas permeability has priority, and on the side nearer the polymer electrolytic coat, the use factor of catalyst is considered important. The best gas permeability and the best use factor of the catalyst is thus obtained in such distribution.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-162123

(43)公開日 平成8年(1996)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/88	K		
	4/86	M		
	8/02	E	9444-4K	
	8/10		9444-4K	

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-330131

(22)出願日 平成6年(1994)12月5日

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71)出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(74)代理人 弁理士 森 浩之

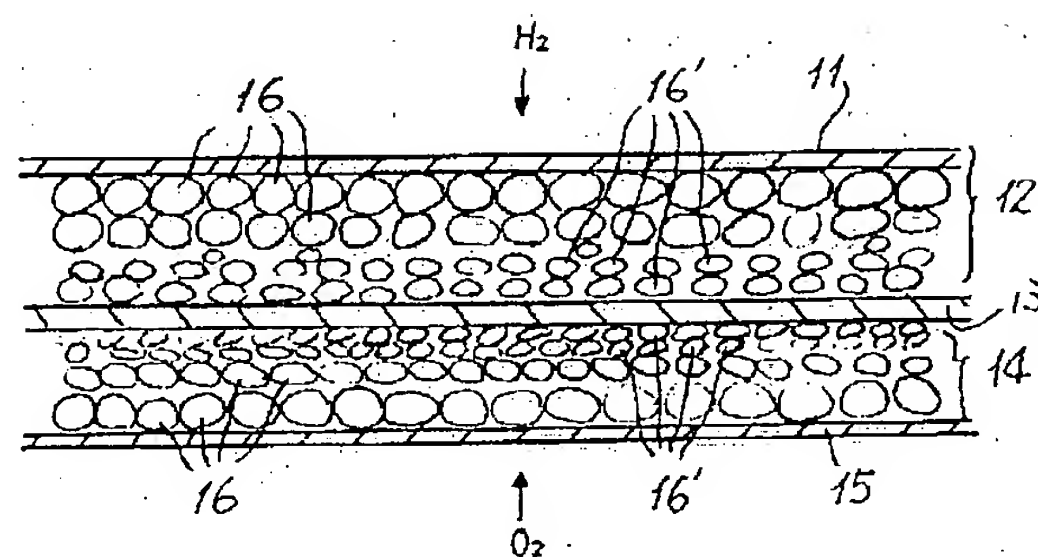
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子電解質型電気化学セル及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 ガス透過性が高く、かつ高出力を得ることができる高分子電解質型電気化学セルを提供する。

【構成】 アノード集電体11-アノード触媒層12-高分子電解質膜13-カソード触媒層14-カソード集電体15の順に積層した電気化学セルの前記両触媒層の少なくとも一方の凝集した触媒粒子16、16'の粒径を高分子電解質膜に近づくほど小さくかつ集電体に近づくほど大きくなるよう分布させる。集電体に近い側ではガス透過性が優先され、高分子電解質膜に近い側では触媒の利用率が重視されるため、このように分布させることにより最高のガス透過性と触媒の利用率が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アノード集電体ーアノード触媒層ー高分子電解質膜ーカソード触媒層ーカソード集電体の順に積層して成り、触媒担体に触媒を担持した触媒粒子及びイオン交換樹脂より成るクラスター粒子を層状に形成した高分子電解質型電気化学セル用電極の触媒層において、少なくとも一方の触媒層の高分子電解質膜に近い側の前記クラスターの粒径を小さくかつ集電体に近い側の前記クラスターの粒径が大きくなるよう前記触媒粒子を分布させたことを特徴とする高分子電解質型電気化学セル。

【請求項2】 アノード集電体ーアノード触媒層ー高分子電解質膜ーカソード触媒層ーカソード集電体の順に積層して成り、触媒担体に触媒を担持した触媒粒子及びイオン交換樹脂より成るクラスター粒子を層状に形成した高分子電解質型電気化学セル用電極の触媒層において、少なくとも一方の触媒層の高分子電解質膜に近い側の前記イオン交換樹脂の濃度を高くかつ集電体に近い側のイオン交換樹脂の濃度を低くなるよう前記クラスター粒子を分布させたことを特徴とする高分子電解質型電気化学セル。

【請求項3】 アノード集電体ーアノード触媒層ー高分子電解質膜ーカソード触媒層ーカソード集電体の順に積層して成り、両触媒層が触媒担体に触媒を担持した触媒粒子及びイオン交換樹脂より成るクラスター粒子を層状に形成した高分子電解質型電気化学セル用電極の触媒層の製造方法において、少なくとも一方の各集電体上にイオン交換樹脂を被覆又は吸着させた触媒粒子クラスターの分散液を該集電体上に自然沈降濾過させた後に、アノード集電体ーアノード触媒層ー高分子電解質膜ーカソード触媒層ーカソード集電体の順に積層することを特徴とする高分子電解質型電気化学セルの製造方法。

【請求項4】 アノード集電体ーアノード触媒層ー高分子電解質膜ーカソード触媒層ーカソード集電体の順に積層して成り、触媒担体に触媒を担持した触媒粒子及びイオン交換樹脂より成るクラスター粒子を層状に形成した触媒層から成る高分子電解質型電気化学セル用電極の製造方法において、イオン交換樹脂濃度の異なる複数のクラスター粒子を作製し、最高濃度のイオン交換樹脂を有するクラスター粒子を前記高分子電解質膜側から濃度の高い順に層状に積層して少なくとも一方の触媒層を構成し、アノード集電体ーアノード触媒層ー高分子電解質膜ーカソード触媒層ーカソード集電体の順に積層することを特徴とする高分子電解質型電気化学セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、反応ガスの供給及び生成ガスの排出を容易にし、実用域で得られる限界出力を向上させた高分子電解質型電気化学セル及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来技術及び問題点】高分子電解質型電気化学セル例えば燃料電池は、リン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度を取り出せることから電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。又この分野の開発においても種々の電極構造や触媒作製方法、システム構成等に関する提案がなされている。図1は高分子電解質型燃料電池の原理及び構成を模式的に示すものであり、イオン交換膜1の一方面に、アノード側多孔質触媒層2Aとアノード側撥水性多孔質集電体層3Aを接合して成るアノード側ガス拡散電極4Aが、又他面にはカソード側多孔質触媒層2Cとカソード側撥水性多孔質集電体層3Cを接合して成るカソード側ガス拡散電極4Cが接合されている。アノード側のガス拡散電極4Aには反応ガス供給溝5Aを有するセパレータ6Aが接し、該セパレータ6Aの供給溝5A間に集電部7Aが形成されている。同様にカソード側のガス拡散電極4Cには反応ガス供給溝5Cを有するセパレータ6Cが接し、該セパレータ6Cの供給溝5C間に集電部7Cが形成されている。両集電部6A、46間を負荷8を有する導線で接続し、アノード側に水素、カソード側に酸素を供給すると前記負荷8から電力を取り出すことができる。

【0003】このような電気化学セル用電極の電極触媒層の担体としてカーボン粒子が使用され、このカーボン粒子とイオン交換樹脂を混合しホットプレス等により結着して電極触媒層が形成される。このように形成された電極触媒層はカーボン粒子が球形であるため隙間無く充填され、しかもホットプレスにより互いに強固に密着して密度が高くなっているため、ガスの流通路が少なく、従って原料ガスが電極触媒層中を拡散して反応点に到達しにくく更に反応後の生成ガスの排出も円滑に行いにくいという欠点がある。そのため原料ガスの供給が更に行いにくくなり、電極触媒層での反応効率が大幅に低下し、理論的な最大出力を大きく下回るエネルギーしか取り出せないという問題点が生じている。

## 【0004】

【発明の目的】本発明は上記問題点に鑑み、反応ガスの供給及び生成ガスの排出を円滑に行なうとともに、最大の出力が得られるような高分子電解質型電気化学セル用電極及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【問題点を解決するための手段】本発明は、集電体、触媒層及び高分子電解質膜を積層して成る高分子電解質型電気化学セルの触媒が凝集したクラスターの粒径を集電体側に近づくほど大きく、高分子電解質膜側に近づくほど小さくし、あるいは前記触媒を被覆するイオン交換樹脂の濃度を集電体側に近づくほど小さく、高分子電解質膜側に近づくほど大きくした高分子電解質型電気化学セル及びその製造方法である。

【0006】以下、本発明の詳細について説明する。本発明は、第1に触媒層を通して行なわれる反応ガスの供

給及び生成ガスの排出を円滑に行なうことを意図し、第2にアノードガス及びカソードガス間の反応を促進することを意図する。触媒層は、微細な触媒を触媒担体に担持した多数の触媒粒子及びイオン交換樹脂から成るが、触媒粒子は相互に凝集してクラスター（凝集体）を形成している。凝集度が大きいほどつまりクラスターの粒径が大きいほど、クラスター間に形成される空間は大きくなり、一方触媒粒子に担持された触媒が該空間に露出しにくくなりクラスター内部の触媒の利用率は低下する。

【0007】逆に凝集度が小さいと、クラスター間に形成される空間は小さくなり、一方触媒粒子に担持された触媒が該空間に露出しやすくなり触媒の利用率は向上する。前記高分子電解質型電気化学セルを低電流密度で運転する場合に、反応が高分子電解質膜近傍の触媒層内部で起こりやすいことから、高い電圧を得るために該高分子電解質膜近傍では触媒利用率の向上が必須があるのに対し、該高分子電解質膜から比較的遠く位置する集電体近傍は低電流密度での反応にあまり寄与しないと考えられることから触媒利用率の向上にはさほど考慮する必要はなく、高電流密度で運転する場合を考慮して、該集電体側から供給される反応ガスを如何に円滑に高分子電解質膜近傍に供給し、かつ生成するガスを排出するかを主として解決する必要がある。

【0008】従って本発明者は、これらの問題点を解決するために、触媒粒子の凝集度つまりクラスターの粒径と、触媒粒子を被覆するイオン交換樹脂の濃度に着目し、これらを調節することにより、前述の目的に合致した高分子電解質型電気化学セルを提供することを可能にした。前述の通り高分子電解質型電気化学セル特に燃料電池は、アノード集電体—アノード触媒層—高分子電解質膜—カソード触媒層—カソード集電体の順に積層して成り、反応ガスである水素ガスと酸素ガスはそれぞれアノード集電体側及びカソード集電体側からそれぞれの触媒層を通して高分子電解質膜へ供給されガス反応が進行する。この際に、ガスが供給される側の集電体に近い触媒層近傍の触媒粒子の凝集度を大きくしておくと、粒子の間隙に生ずる空間が大きく供給されたガスが容易に高分子電解質膜側に向かって移動して該膜に到達する。つまり集電体側の触媒層のガス透過性が良好になる。そして該高分子電解質膜近傍では触媒粒子の凝集度が低く、つまり多くの触媒粒子表面が露出して反応が従来と同等又はそれ以上に進行する。反応により生成する水蒸気は前記集電体方向に移動し系外に排出されるが、この場合にも集電体近傍の触媒粒子の凝集度が高いため円滑に系外に取り出される。

【0009】触媒層方向に触媒粒子の凝集度の勾配を形成するためには、濾過法による場合には、触媒粒子を分散した溶液を集電体上に暫く放置し、前記触媒粒子を自然沈降させて集電体側ほど粒子径の大きいクラスター粒子の密度を上昇させた後に、従来のホットプレス法等に

より一体化させることにより達成される。自然沈降の時間は、触媒粒子の粒径、必要なクラスター粒径分布やイオン交換樹脂量等により変化するが、例えば平均粒径が $1\mu\text{m}$ で $0.2\sim 2\mu\text{m}$ の範囲の分布の場合は5分以上とすることが望ましい。5分未満であると触媒層の厚み方向に適当なクラスター分布が形成されにくい。このように凝集度分布を形成する以外に、互いに凝集度の異なった2枚の触媒層を積層し、通常のホットプレス法等により1枚の触媒層を形成することもできる。

10 【0010】本発明では、このように触媒粒子の凝集度の勾配を形成する以外に、触媒粒子にイオン交換樹脂を被覆する際にイオン交換樹脂量の異なるものを作成し、これらを用いて電極厚み方向にイオン交換樹脂の濃度勾配を形成することもできる。前記イオン交換樹脂（例えばデュボン社の商品名ナフィオン）の濃度が高いとプロトンの移動が容易に生じるがガス透過性が低くなり、逆に濃度が低いとプロトンの移動は生じにくいガス透過性は良好になる。

20 【0011】従って高分子電解質膜側のイオン交換樹脂濃度を高くし、集電体側のイオン交換樹脂濃度を低くすると、触媒粒子の凝集度が調節された燃料電池の場合と同様にイオン伝導性が高くかつガス透過性にも優れた燃料電池を提供できる。

30 【0012】燃料電池等の高分子電解質型電気化学セルを作動させる場合、高電流密度領域では電極中のガス拡散が律速となり、特にカソード極では高電流密度の領域で生成水の発生量が多く、これを効果的に排出して触媒表面へ酸素ガスを効果的に導入することが必要で、これが本発明の電極により達成される。同様に低電流密度領域でもガスの供給及び排出を促進することは高出力を取り出すことを可能にする。

40 【0013】本発明の電極では、集電体として従来使用されている電気伝導性材料、例えばカーボンペーパー、多孔質カーボン不織布、カーボン織物、カーボンプレート等を使用でき、又これらは撥水化处理されたものであっても良い。触媒を担持させる触媒担体も従来のカーボンブラックとするのが好ましく、この他にカーボン単繊維に担持させても良く、本発明では該繊維と担持触媒の両方を用いたものが含まれる。又本発明の電極における触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウム等の貴金属を使用できる。又イオン交換樹脂としてはパーフルオロカーボンスルホン酸等が用いられる。又電極触媒層中にテフロン（商品名）等の撥水性樹脂を混在させても良い。

50 【0014】図2及び3は、本発明に係わる高分子電解質型電気化学セルの微細構造を例示するもので、それぞれ別個の態様を例示する。図2の燃料電池は、アノード集電体11—アノード触媒層12—高分子電解質膜13—カソード触媒層14—カソード集電体15の順に積層して構成され、両触媒層12、14はそれぞれ、アノード集電体11及び



カソード集電体15近傍の凝集した触媒粒子16ほどその粒径が大きく、高分子電解質膜13近傍の凝集した触媒粒子16'ほどその粒径が小さくなるよう調節されている。

【0025】又図3の燃料電池は、アノード集電体21ーアノード触媒層22ー高分子電解質膜23ーカソード触媒層24ーカソード集電体25の順に積層して構成され、両触媒層22、24はそれぞれ、イオン交換樹脂が被覆された触媒微粒子が凝集した触媒粒子26により構成された2枚の層22a、22b及び24a及び24bを接着等により積層して構成され、アノード集電体21及びカソード集電体25に近い層22a及び24aほどイオン交換樹脂濃度が低く、高分子電解質膜25に近い層22b及び24bほどイオン交換樹脂濃度が高くなるよう調節されている。

#### 【0026】

【実施例】次に本発明に係わる高分子電解質型電気化学セル製造の実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ であるカーボン粒子に塩化白金酸水溶液（白金濃度 $5 \text{ g} / \text{リットル}$ ）を含浸させた後、還元処理を行って30重量%の白金を担持させた担持触媒と、平均直径 $1 \mu \text{m}$ のカーボン単繊維を、前記担持触媒の担体カーボンに対しカーボン比で単繊維が25重量%となるように分散させたものと、更に該トータルカーボン量に対して40重量%となる量の固形分を含むナフィオン（商品名）溶液中に超音波ホモジナイザで分散させ、攪拌しながら乾燥して粉末化した。この粉末を超音波ホモジナイザを使用してエタノール中に10分間再分散し、撥水化处理したカーボンペーパー上に5分間放置し、自然沈降させた。その後、そのまま溶液を吸引濾過して $130^\circ \text{C}$ でホットプレスして結着しカソード電極とした。アノード電極は上記工程で、カーボン粒子に白金を担持させナフィオンを絡めてエタノールに分散した溶液を濾過して撥水化处理したカーボンペーパー上に転写し、 $130^\circ \text{C}$ でホットプレスし結着して作成した。各々\*

\*の電極をイオン交換膜（ナフィオン）を挟んだサンドイッチ構造として本実施例の電池とした。

#### 【0027】

【実施例2】実施例1で調製した粉末を、超音波ホモジナイザを使用して分散させ自然沈降させずに吸引濾過により撥水化处理したカーボンペーパー上に形成し、更にその上に、担持触媒とナフィオンをカーボン：ナフィオン＝5：5となるようにナフィオンを被覆した粉末を形成して同様の分散溶液を自然沈降させずに吸引ろ過により電極を構成し、この電極を使用して実施例1と同様に電池を構成した。

#### 【0028】

【実施例3】実施例1と同様に自然沈降させた溶液をそのままカーボンペーパー上に自然沈降させて濾過し、更にその上にカーボン：ナフィオン＝5：5である同様の溶液を自然沈降させずに濾過して電極を構成し、この電極を使用して実施例1と同様に電池を構成した。

#### 【0029】

【比較例1】自然沈降を行わず吸引濾過したこと以外は実施例1と同一条件で電極を作製し、該電極を使用して電池を構成した。実施例1～3及び比較例1の各電池の性能評価（異なった電圧で得られる電流密度）を次の条件で行った。その結果を表1に示した。

白金担持量： $2 \text{ mg} / \text{cm}^2$

セル温度： $80^\circ \text{C}$

アノードガス加湿温度： $90^\circ \text{C}$

ガス圧力：大気圧

ガス：水素及び酸素

【0030】実施例1における電流密度とセル電圧の関係を図4に示すグラフに、又実施例3における電流密度とセル電圧の関係を図5に示すグラフに示した。

#### 【0031】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
0.9 Vでの電流密度	9 mA/cm <sup>2</sup>	9 mA/cm <sup>2</sup>	16mA/cm <sup>2</sup>	5 mA/cm <sup>2</sup>
0.7 Vでの電流密度	1300mA/cm <sup>2</sup>	1250mA/cm <sup>2</sup>	1500mA/cm <sup>2</sup>	1000mA/cm <sup>2</sup>
0.5 Vでの電流密度	3000mA/cm <sup>2</sup>	2300mA/cm <sup>2</sup>	3000mA/cm <sup>2</sup>	2000mA/cm <sup>2</sup>

#### 【0032】

【発明の効果】本発明は、アノード集電体ーアノード触媒層ー高分子電解質膜ーカソード触媒層ーカソード集電体の順に積層して成り、触媒担体に触媒を担持した触媒粒子及びイオン交換樹脂より成るクラスター粒子を層状に形成した高分子電解質型電気化学セル用電極の触媒層において、少なくとも一方の触媒層の高分子電解質膜に近い側の前記クラスターの粒径を小さくかつ集電体に近い側の前記クラスターの粒径が大きくなるよう前記触媒粒子を分布させたことを特徴とする高分子電解質型電気

化学セル（請求項1）である。

【0033】凝集した触媒粒子の粒径は大きいほどガス透過性が向上する反面、触媒の利用率が低下し、逆に小さいほどガス透過性は低下するが、触媒の利用率は向上する。従って本発明のように高分子電解質膜の近傍に粒径の小さい凝集触媒粒子を位置させ、集電体の近傍に粒径の大きい凝集触媒粒子を位置させると、触媒利用率の向上が必要でない集電体近傍の触媒層のガス透過性が向上し、ガス透過性の向上をさほど必要としない高分子電解質膜近傍の触媒利用率が向上した、反応ガスの供給及

び生成ガスの排出が容易で、高出力の得られる燃料電池等の電気化学セルを提供できる。

【0034】本発明は、第2に、アノード集電体—アノード触媒層—高分子電解質膜—カソード触媒層—カソード集電体を積層して成る電気化学セルの触媒層を構成する触媒粒子を被覆するイオン交換樹脂の濃度を高分子電解質膜側ほど高くした電気化学セルである（請求項2）。このイオン交換樹脂は濃度が高いほどプロトンが移動しやすく、つまり反応が進行しやすく、低いほどガス透過性が良好になる。従って該化合物の濃度の高低は、燃料電池の性能に対して、第1の発明の凝集触媒粒子の粒径の大小と同様の効果を有し、高分子電解質膜側ほどその濃度を高くし、集電体側ほどその濃度を低くすると、第1の発明と同様に反応ガスの供給及び生成ガスの排出が容易で、高出力の得られる燃料電池等の電気化学セルを提供できる。

【0035】前記第1の発明に係わる電気化学セルは、少なくとも一方の各集電体上に触媒粒子の分散液を位置させ自然沈降させた後に該集電体上に濾過して製造できる（請求項3）。つまり濾過の前に液を放置するという極めて簡単な手法を追加するのみで従来のセルより優れた性能を有する電気化学セルを製造することが可能になる。又前記第2の発明に係わる電気化学セルは、イオン

交換樹脂濃度の異なる複数の触媒層を作製し、最高濃度のイオン交換樹脂を有する触媒層から濃度順に高分子電解質膜側から積層することにより製造できる（請求項4）。この方法は請求項3に記載の方法より手間が掛かるが、比較的高価なイオン交換樹脂の使用量を節約し、最小量の該化合物の使用により最大限の効率を生じさせることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】高分子電解質型燃料電池の原理及び構成を模式図。

【図2】本発明に係わる高分子電解質型電気化学の第1の態様を示す概略断面図。

【図3】同じく第2の態様を概略断面図。

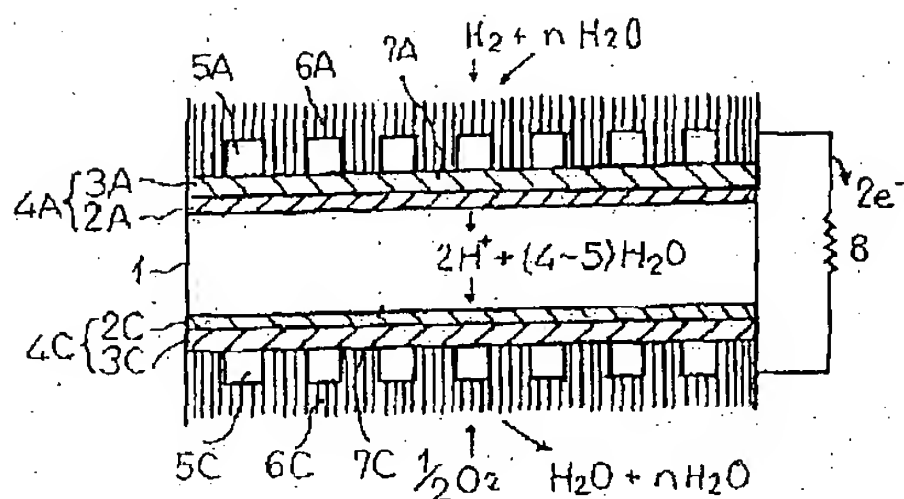
【図4】実施例1に電流密度とセル電圧の関係を示すグラフ。

【図5】実施例1に電流密度とセル電圧の関係を示すグラフ。

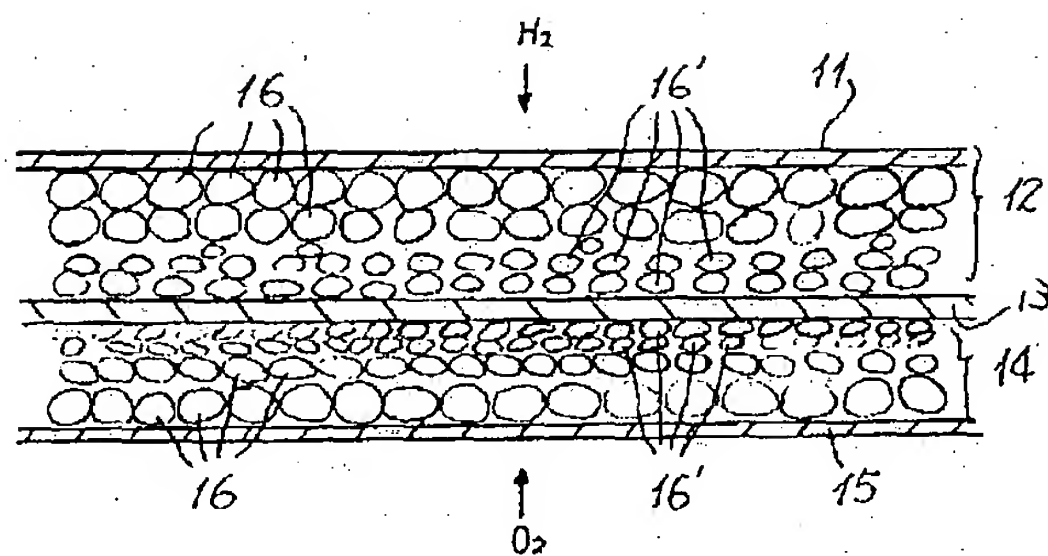
【符号の説明】

11、21・・・アノード集電体 12、22・・・アノード触媒層 13、23・・・高分子電解質膜 14、24・・・カソード触媒層 15、25・・・カソード集電体 16、16'、26・・・凝集触媒粒子

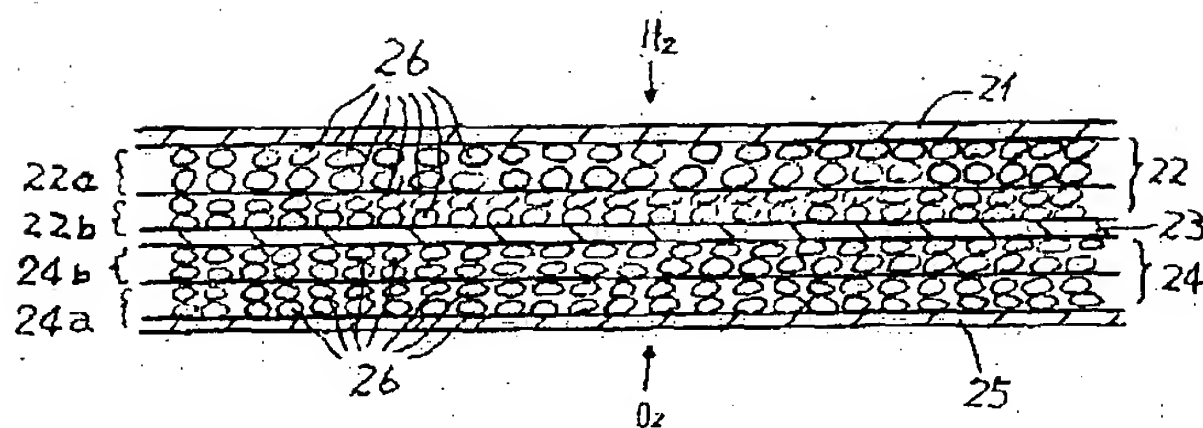
【図1】



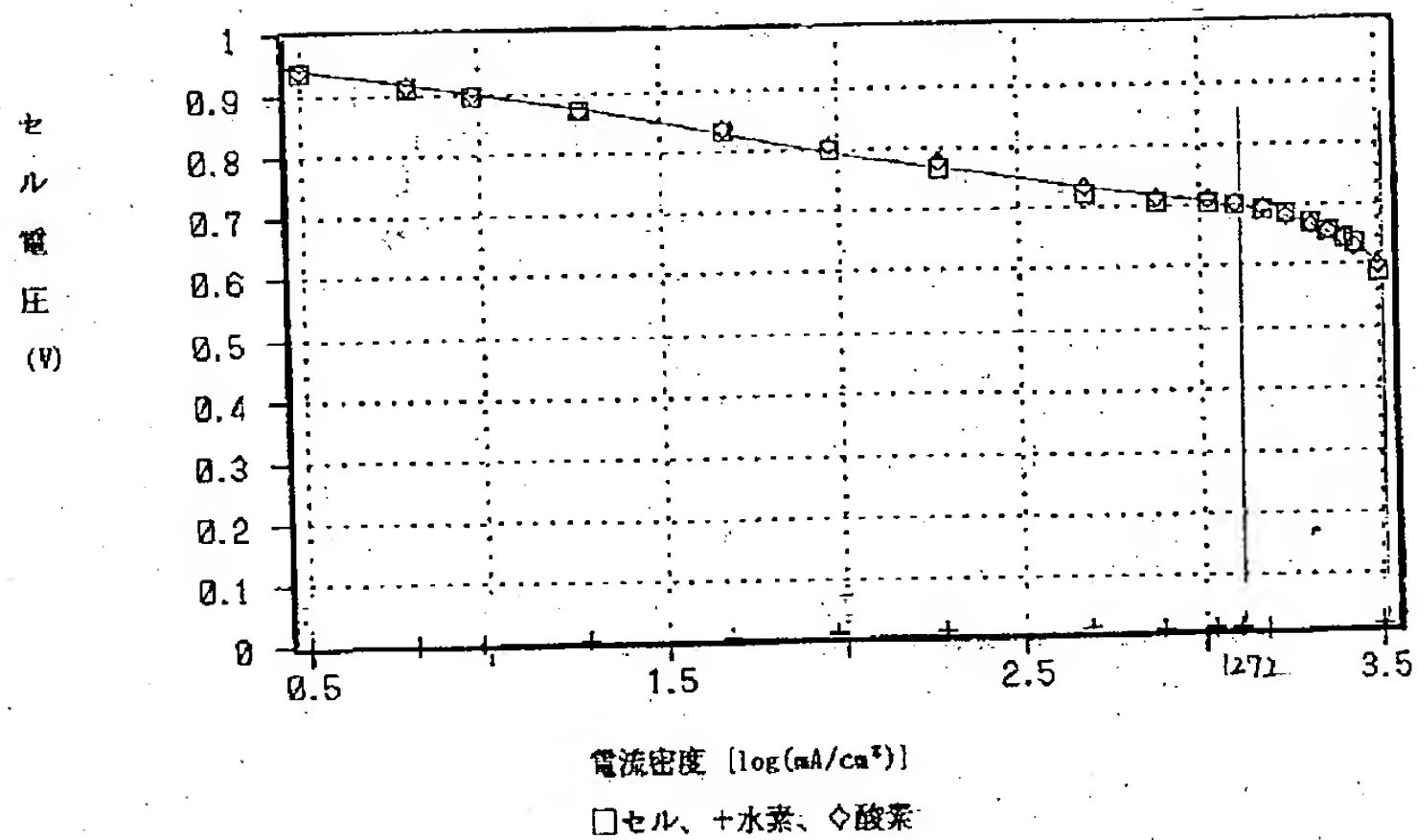
【図2】



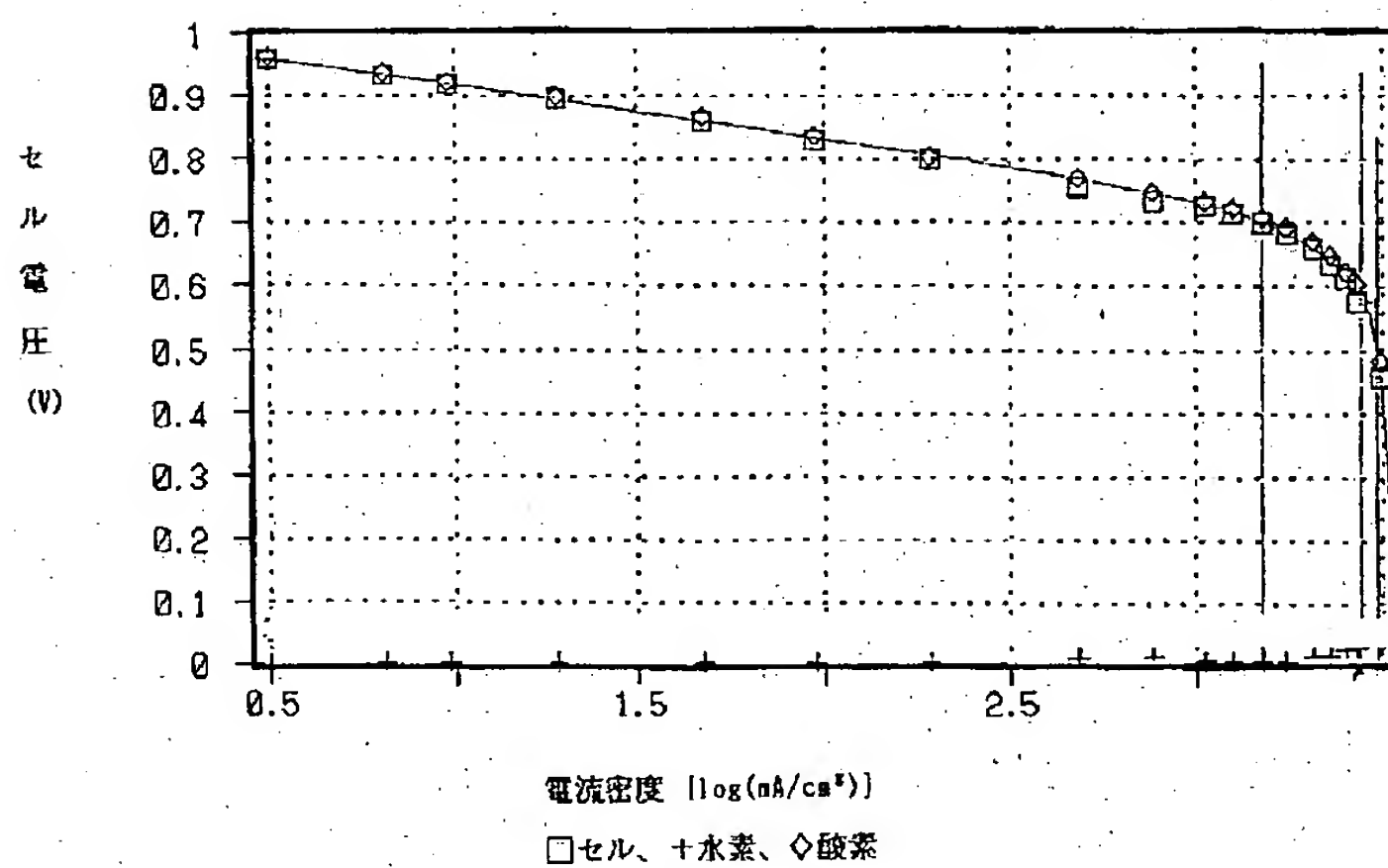
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(71)出願人 391016716

ストーンハルト・アソシエーツ・インコーポ  
レーテッド

STONEHART ASSOCIATE  
S INCORPORATED

アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、  
マジソン、コテッジ・ロード17、ピー・オ  
ー・ボックス1220

(72)発明者 戸島 庸仁

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属  
工業株式会社技術開発センター内